

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-51020

⑬ Int. Cl.⁴C 08 G 18/10
18/65

識別記号

CHQ
CHQ

庁内整理番号

7019-4J
7019-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)3月13日

審査請求 未請求 発明の数 9 (全33頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタンプレポリマー

⑯ 特 願 昭60-114405

⑰ 出 願 昭60(1985)5月29日

優先権主張 ⑱ 1984年5月29日 ⑲ 米国(US) ⑳ 614131

㉑ 発 明 者 ロバート リオン ヘン
アメリカ合衆国, デラウェア 19810, ウィルミントン, カベントリー ドライブ 2126㉒ 出 願 人 ダブリュ. エル. ゴア
アンド アソシエイ
ツ インコーポレイテ
イド
アメリカ合衆国, デラウェア 19714, ニューアーク, ベ
ーバー ミル ロード 555, ビー. オー. ボックス
9329

㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタンプレポリマー

2. 特許請求の範囲

1. ソフトセグメントと適当なハードセグメントとをもち、反応性で、100%固体で、貯蔵安定性で、セグメント化した、相分離性のポリウレタンプレポリマーであって、そのプレポリマーは室温で不透明固体であり、

(i) 数平均分子量約600～約3500および

官能価少なくとも2のポリオール(A)と、

(ii) 官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と

(iii) 分子量範囲約500以下および官能価少な

くとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と

の反応生成物を含んでなり、前記の反応体は、式

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) Eq_{CE} > 0$$

(式中、 Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、 Eq_{OH} および Eq_{CE} は、各々使用するポリオールおよび連鎖延長剤のモル当量である)で表わされる関係を満足する割合で使用するものとし、ソフトセグメントはポリオールから提供されるものとし、そして、適当なハードセグメントはイソシアネートと連鎖延長剤との反応生成物によって提供されしかもハードセグメントとソフトセグメントとの熱力学的不相溶性の結果としてプレポリマー内にハードセグメントとソフトセグメントとの相分離を起こすものであるものとする、前記のプレポリマー。

2. 前記のポリオールを、ポリ(アルキレンエーテル)、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ヒドロキシ末端ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリブタジエンまたはそれらのコポリマーからなる群から選ぶ特許請求の範囲第1項記載のプレポリマー。

3. 前記のポリオールがポリ(アルキレンエーテル)である特許請求の範囲第1項記載のプレポ

リマー。

4. 溶融加工性である特許請求の範囲第1項記載のプレポリマー

5. 低温溶融加工性である特許請求の範囲第1項記載のプレポリマー。

6. 前記連鎖延長剤がグリコールである特許請求の範囲第4項記載のプレポリマー。

7. 前記連鎖延長剤が芳香族ジアミンである特許請求の範囲第4項記載のプレポリマー。

8. 前記連鎖延長剤がアルコールアミンである特許請求の範囲第4項記載のプレポリマー。

9. 前記連鎖延長剤がヒドロキシアリーールアミンである特許請求の範囲第4項記載のプレポリマー。

10. 前記連鎖延長剤が脂肪族ジアミンである特許請求の範囲第4項記載のプレポリマー。

11. 前記連鎖延長剤が、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、グリコール、アルコールアミンおよびヒドロキシアルキルアミンからなる群から選んだ連鎖延長剤の組合せである特許請求の範囲第4

プレポリマー。

16. ソフトセグメントと適当なハードセグメントとをもち、反応性で、100%固体で、貯蔵安定性で、セグメント化した、相分離性のポリウレタンプレポリマーであって、そのプレポリマーは室温で不透明固体であり、

(i) 数平均分子量約600～約3500および官能価少なくとも2のポリオール(A)と、

(ii) 官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と

(iii) 分子量範囲約500以下および官能価少なくとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と

の反応生成物を含んでなり、前記の反応体は、式

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) Eq_{CE} > 0$$

(式中、 Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、 Eq_{OH} および Eq_{CE} は、各々使用するポリオールおよび連鎖延長剤のモル当量である)

項記載のプレポリマー。

12. 貯蔵安定性をもつ特許請求の範囲第1項記載のプレポリマー。

13. 1カ月以上の貯蔵安定性をもつ特許請求の範囲第12項記載のプレポリマー。

14. 前記反応生成物が

(i) 数平均分子量約600～約3500のポリオール(A)と、

(ii) ジイソシアネート(B)と、

(iii) 分子量範囲約500以下の低分子量2官能性連鎖延長剤(C)と

の反応生成物である特許請求の範囲第1項記載のプレポリマー。

15. 前記反応生成物が

(i) 数平均分子量約600～約3500のポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)と、

(ii) ジイソシアネート(B)と、

(iii) 分子量範囲約500以下の低分子量2官能性連鎖延長剤(C)と

の反応生成物である特許請求の範囲第1項記載の

で表わされる関係を満足する割合で使用するものとし、ソフトセグメントはポリオールから提供されるものとし、そして、適当なハードセグメントはイソシアネートと連鎖延長剤との反応生成物によって提供されしかもハードセグメントとソフトセグメントとの熱力学的不相溶性の結果としてプレポリマー内にハードセグメントとソフトセグメントとの相分離を起こすものであるものとする、前記のプレポリマーを含んでなる組成物。

17. ソフトセグメントと適当なハードセグメントとをもち、反応性で、100%固体で、貯蔵安定性で、セグメント化した相分離性のポリウレタンプレポリマーであって、そのプレポリマーは室温で不透明固体であり、

(i) 数平均分子量約600～約3500および官能価少なくとも2のポリオール(A)と、

(ii) 官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と

(iii) 分子量範囲約500以下および官能価少なくとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と

の反応生成物を含んでなり、前記の反応体は、式

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) Eq_{CE} > 0$$

(式中、 Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、 Eq_{OH} および Eq_{CE} は、各々使用するポリオールおよび連鎖延長剤のモル当量である) で表わされる関係を満足する割合で使用するものとし、ソフトセグメントはポリオールから提供されるものとし、そして、適当なハードセグメントはイソシアネートと連鎖延長剤との反応生成物によって提供されしかもハードセグメントとソフトセグメントとの熱力学的不相溶性の結果としてプレポリマー内にハードセグメントとソフトセグメントとの相分離を起こすものであるものとする、前記のプレポリマーを含んでなる接着剤組成物。

18. 硬化した特許請求の範囲第17項記載の接着剤組成物。

19. ソフトセグメントと適当なハードセグメン

れるものとし、そして、適当なハードセグメントはイソシアネートと連鎖延長剤との反応生成物によって提供されしかもハードセグメントとソフトセグメントとの熱力学的不相溶性の結果としてプレポリマー内にハードセグメントとソフトセグメントとの相分離を起こすものであるものとする、前記のプレポリマーを含んでなるシーラント組成物。

20. 硬化した特許請求の範囲第19項記載のシーラント組成物。

21. ソフトセグメントと適当なハードセグメントとをもち、反応性で、100%固体で、貯蔵安定性で、セグメント化した、相分離性のポリウレタンプレポリマーであって、そのプレポリマーは室温で不透明固体であり、

(i) 数平均分子量約600～約3500および

官能価少なくとも2のポリオール(A)と、

(ii) 官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と

(iii) 分子量範囲約500以下および官能価少な

くとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と

の反応生成物を含んでなり、前記の反応体は、式

とをもち、反応性で、100%固体で、貯蔵安定性で、セグメント化した、相分離性のポリウレタンプレポリマーであって、そのプレポリマーは室温で不透明固体であり、

(i) 数平均分子量約600～約3500および

官能価少なくとも2のポリオール(A)と、

(ii) 官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と

(iii) 分子量範囲約500以下および官能価少な

くとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と

の反応生成物を含んでなり、前記の反応体は、式

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) Eq_{CE} > 0$$

(式中、 Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、 Eq_{OH} および Eq_{CE} は、各々使用するポリオールおよび連鎖延長剤のモル当量である) で表わされる関係を満足する割合で使用するものとし、ソフトセグメントはポリオールから提供さ

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) Eq_{CE} > 0$$

(式中、 Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、 Eq_{OH} および Eq_{CE} は、各々使用するポリオールおよび連鎖延長剤のモル当量である) で表わされる関係を満足する割合で使用するものとし、ソフトセグメントはポリオールから提供されるものとし、そして、適当なハードセグメントはイソシアネートと連鎖延長剤との反応生成物によって提供されしかもハードセグメントとソフトセグメントとの熱力学的不相溶性の結果としてプレポリマー内にハードセグメントとソフトセグメントとの相分離を起こすものであるものとする、前記のプレポリマーを含んでなる、基板上へのコーティング組成物。

22. 有機物基板上への特許請求の範囲第21項記載のコーティング組成物。

23. ソフトセグメントと適当なハードセグメントとをもち、反応性で、100%固体で、貯蔵安定性で、セグメント化した、相分離性のポリウレタンプレポリマーであって、そのプレポリマーは室温で不透明固体であり、

(i) 数平均分子量約600~約3500および

官能価少なくとも2のポリオール(A)と、

(ii) 官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と

(iii) 分子量範囲約500以下および官能価少なくとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と

の反応生成物を含んでなり、前記の反応体は、式

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) Eq_{CE} > 0$$

(式中、 Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、 Eq_{OH} および Eq_{CE} は、各々使用するポリオールおよび連鎖延長剤のモル当量である) で表わされる関係を満足する割合で使用するもの

30. 硬化した特許請求の範囲第25項、第27項または第28項記載の造形品。

31. 硬化した特許請求の範囲第26項記載の造形品。

32. 少なくとも1方向の引張強さが500 psi 以上の特許請求の範囲第31項記載の造形品。

33. 伸びが200%より大きい特許請求の範囲第31項記載の造形品。

34. 高耐摩耗性をも特許請求の範囲第31項記載の造形品。

35. 引裂初期強さが170 pli 以上である特許請求の範囲第31項記載の造形品。

36. 引裂生長期強さが、0.30 mm厚において0.10 ポンド(約0.045 kg) 以上である特許請求の範囲第31項記載の造形品。

37. 前記ポリオールがポリオキシエチレンであり、水蒸気透過率 $5000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot 2 \text{ ミル}$ である特許請求の範囲第31項記載の造形品。

38. 前記ポリオールがポリオキシエチレンであり、水蒸気透過率 $1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot 2$

とし、ソフトセグメントはポリオールから提供されるものとし、そして、適当なハードセグメントはイソシアネートと連鎖延長剤との反応生成物によって提供されしかもハードセグメントとソフトセグメントとの熱力学的不相溶性の結果としてプレポリマー内にハードセグメントとソフトセグメントとの相分離を起こすものであるものとする、前記のプレポリマーを含んでなる組成物の造形品。

24. 約0.5 pli 以上の生強度をもつ特許請求の範囲第23項記載の造形品。

25. 成形によって得た特許請求の範囲第23項記載の造形品。

26. フィルムの形状である特許請求の範囲第23項記載の造形品。

27. 管の形状である特許請求の範囲第23項記載の造形品。

28. 棒の形状である特許請求の範囲第23項記載の造形品。

29. 硬化した特許請求の範囲第23項記載の造形品。

ミルである特許請求の範囲第31項記載の造形品。

39. 前記ポリオールがポリオキシエチレンであり、水蒸気透過率 $15000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot 2 \text{ ミル}$ である特許請求の範囲第31項記載の造形品。

40. 前記ポリオールがポリオキシエチレンであり、前記耐摩耗性が1000 サイクル以上である特許請求の範囲第34項記載の造形品。

41. 前記ポリオールがポリオキシエチレンであり、前記耐摩耗性が4000 サイクル以上である特許請求の範囲第34項記載の造形品。

42. 少なくとも1方向の引張強さが1000 psi 以上である特許請求の範囲第31項記載の造形品。

43. 少なくとも1方向の引張強さが2000 psi 以上である特許請求の範囲第31項記載の造形品。

44. 少なくとも1方向の引張強さが5000 pli 以上である特許請求の範囲第31項記載の造形品。

45. 少なくとも1方向の引張強さが500 psi 以上である特許請求の範囲第29項記載の造形品。

46. 引裂生長期強さが、0.20 mmの厚さにおいて0.02 ポンド(約0.09 K_g) 以上である特許請求の範囲第31項記載の造形品。

47. 少なくとも1方向の引張強さが5000 psi 以上である特許請求の範囲第29項記載の造形品。

48. ソフトセグメントと適当なハードセグメントとをもち、反応性で、100%固体で、貯蔵安定性で、セグメント化した、相分離性のポリウレタンプレポリマーであって、そのプレポリマーは室温で不透明固体であり、

(i)数平均分子量約600～約3500および官能価少なくとも2のポリオール(A)と、

(ii)官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と

(iii)分子量範囲約500以下および官能価少なくとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と

の反応生成物を含んでなり、前記の反応体は、式以下余白

50. ソフトセグメントと適当なハードセグメントとをもち、反応性で、100%固体で、貯蔵安定性で、セグメント化した、相分離性のポリウレタンプレポリマーであって、そのプレポリマーは室温で不透明固体であり、

(i)数平均分子量約600～約3500および官能価少なくとも2のポリオール(A)と、

(ii)官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と

(iii)分子量範囲約500以下および官能価少なくとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と

の反応生成物を含んでなり、前記の反応体は、式

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CZ}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CZ}$$

$$(c) Eq_{CZ} > 0$$

(式中、Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、Eq_{OH}およびEq_{CZ} は、各々使用するポリオールおよび連鎖延長剤のモル当量である) で表わされる関係を満足する割合で使用するもの

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CZ}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CZ}$$

$$(c) Eq_{CZ} > 0$$

(式中、Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、Eq_{OH}およびEq_{CZ} は、各々使用するポリオールおよび連鎖延長剤のモル当量である)

で表わされる関係を満足する割合で使用するものとし、ソフトセグメントはポリオールから提供されるものとし、そして、適当なハードセグメントはイソシアネートと連鎖延長剤との反応生成物によって提供されしかもハードセグメントとソフトセグメントとの熱力学的不相溶性の結果としてプレポリマー内にハードセグメントとソフトセグメントとの相分離を起こすものであるものとする、前記のプレポリマーを含んでなる組成物を含む電線ケーブル外被。

49. 前記組成物を硬化した特許請求の範囲第48項記載の電線ケーブル外被。

とし、ソフトセグメントはポリオールから提供されるものとし、そして、適当なハードセグメントはイソシアネートと連鎖延長剤との反応生成物によって提供されしかもハードセグメントとソフトセグメントとの熱力学的不相溶性の結果としてプレポリマー内にハードセグメントとソフトセグメントとの相分離を起こすものであるものとする、前記のプレポリマーを硬化して得た生成物を含んでなる硬化プレポリマー。

51. 前記プレポリマーの溶融加工温度以上において、溶融加工温度安定性をもつ熱可塑性ポリウレタンである特許請求の範囲第50項記載の硬化ポリマー。

52. 前記反応生成物が

(i)数平均分子量約600～約3500のポリオール(A)と、

(ii)ジイソシアネート(B)と、

(iii)分子量範囲約500以下の低分子量2官能性連鎖延長剤(C)と

の反応生成物であるプレポリマーを硬化して得た

生成物を含んでなる特許請求の範囲第50項記載の硬化ポリマー。

53. 前記反応生成物が

- (i) 数平均分子量約600～約3500のポリ
(アルキレンエーテル)グリコール(A)と、
- (ii) ジイソシアネート(B)と、
- (iii) 分子量範囲約500以下の低分子量2官能
連鎖延長剤(C)と

の反応生成物であるプレポリマーを硬化して得た生成物を含んでなる特許請求の範囲第50項記載の硬化ポリマー。

54. ソフトセグメントと適当なハードセグメントとをもち、反応性で、100%固体で、貯蔵安定性で、セグメント化した、相分離性のポリウレタンプレポリマーであって、そのプレポリマーは室温で不透明固体であり、

- (i) 数平均分子量約600～約3500および
官能価少なくとも2のポリオール(A)と、
- (ii) 官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と
- (iii) 分子量範囲約500以下および官能価少な

55. 前記コーティングを硬化した特許請求の範囲第54項記載の被覆基板。

56. 前記基板が織物である特許請求の範囲第55項記載の被覆基板。

57. 前記ポリオールがポリオキシエチレンであり、水蒸気透過率 $30.00 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ 時}$ 以上である特許請求の範囲第56項記載の被覆基板。

58. 前記ポリオールがポリオキシエチレンであり、水蒸気透過率が、織物単独のものの50%以上である特許請求の範囲第56項記載の被覆基板。

59. 前記ポリオールがポリオキシエチレンであり、水蒸気透過率が、織物単独のものの75%以上である特許請求の範囲第56項記載の被覆基板。

60. 前記ポリオールがポリオキシエチレンであり、水蒸気透過率が、織物単独のものと匹敵するものである特許請求の範囲第56項記載の被覆基板。

61. 前記基板が延伸ポリテトラフルオロエチレンである特許請求の範囲第54項記載の被覆基板。

62. 前記基板が延伸ポリテトラフルオロエチレ

くとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と
の反応生成物を含んでなり、前記の反応体は、式

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) Eq_{CE} > 0$$

(式中、 Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、 Eq_{OH} および Eq_{CE} は、各々使用するポリオールおよび連鎖延長剤のモル当量である) で表わされる関係を満足する割合で使用するものとし、ソフトセグメントはポリオールから提供されるものとし、そして、適当なハードセグメントはイソシアネートと連鎖延長剤との反応生成物によって提供されしかもハードセグメントとソフトセグメントとの熱力学的不相溶性の結果としてプレポリマー内にハードセグメントとソフトセグメントとの相分離を起こすものであるものとする、前記のプレポリマーを含むコーティング組成物を被した基板。

ンである特許請求の範囲第55項記載の被覆基板。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、反応性で、100%固体で、セグメント化された相分離性のポリエーテルポリウレタンプレポリマーに関する。更に詳しくは、本発明は、前記プレポリマーの製法、そのプレポリマーの新規の物性、そのプレポリマーによって可能になった加工、そのプレポリマーから得られるエラストマー、およびそのエラストマーから得られる生成物に関する。

従来、加工の問題に基づいて原理的に特徴づけられる、3種の異なる化学的ルートにより、エラストマー性をもつポリウレタンポリマーを調製することは知られていた。例えば、シー・ヘプバーン (C. Hepburn)、ポリウレタン・エラストマーズ (Polyurethane Elastomers)、アプライド・サイエンス・パブリッシング社 (Applied Science Publishing Ltd.) 1982、およびサンダース (Saunders) およびフリッシュ (Frisch)、ポリウレタンズ・ケミストリー・

アンド・テクノロジー・パートⅡ・テクノロジー
(Polyurethanes Chemistry and Technology,
Part Ⅱ. Technology)、ロバート・イー・ク
リーガー・出版社(Robert E. Krieger
Publishing Company)1983を参照されたい。
これらのエラストマーの3種のグループは、
液体、ロール練り用(millable:ミル処理可能)
ゴムまたは熱可塑性プラスチックとしての加工に
よって区別される。

ポリウレタン技術において一般に使用される分
子構成単位、イソシアネート種、ポリオール、お
よび連鎖延長剤は当業界で周知である。前記の分
子構成単位を使用する際に採用する当量比に依存
して、所望の最終製品を達成するのに使用すべき
加工技術、および最終製品の性質の両者を決める
各種の特性が達成される。本明細書に添付の第1
図は、従来のポリウレタンエラストマー技術にお
いて一般に使用されている、イソシアネートとポ
リオールと連鎖延長剤との当量百分率を、三角座
標プロットによって示したものである。

普通に製造される。この群からの製品は、特定の
溶媒に対して本質的に敏感で、或る溶媒中で広く
膨潤し、そして他の溶媒に溶解するという欠点をも
っている。この点から、或る領域の用途例えば
コーティング、接着剤およびシーラントにおける前
記製品の適用が制限されている。

熱可塑性ポリウレタンの第2の群においては、
合成は同様であるが、若干過剰のイソシアネート
を使用して、未反応イソシアネート基を少量含む
最終ポリマーを生成する。次に、これらのイソシ
アネート基は、アロファネートおよびビュレット
形成を通して最終ポリマーを架橋するのに利用
することができる。この方法による架橋密度は低
く、最終熱可塑性ポリウレタンポリマーには加熱
-後硬化を与えて、前記の残留休眠イソシアネ
ート基を活性化する必要がある。

両方の群の熱可塑性ポリウレタン加工は、溶融
加工技術によって進めることができ、そして前者
の群は溶液技術によって進めることができる。溶
融加工例えば射出成形、押出およびカレンダーリ

第1図の領域Aは、エラストマー性をもち、連鎖
延長化、セグメント化、高分子量熱可塑性ポリ
ウレタンを得るのに通常使用する当量化の輪郭を
示すものである。2官能性試薬のこの反応(ワン
-ショットまたはプレポリマー)における理論最
大分子量は、水素種(ポリマーおよび連鎖延長
剤)を活性化するジイソシアネートの当量比が1
である場合に達成される。従って、熱可塑性ポリ
ウレタンは、イソシアネート50%当量領域の実
質的な中央にある。

固体ポリウレタンエラストマーへの熱可塑性プ
ラスチックのルートは、2つの群に細分類するこ
とができる。すなわち、或る溶媒に完全に可溶で、
加工の前後に化学架橋を含まないもの、および初
期架橋は含まないが加熱-後硬化(ポストキュア
ー)後に、わずかな架橋化構造を形成するもので
ある。

前者の群の方が、より多く出現し、イソシアネ
ートと活性水素官能との本質的に当量のまたはわ
ずかに過剰の活性水素成分との反応によって最も

は、一般に、かなり精巧な装置と、往々にして
熱可塑性ポリウレタン自体の分解温度に近づく高
温とを必要とする。一般に、これらの製品は高分
子量と高融点とをもっている。低融点熱可塑性ポ
リウレタンは公知であるが、それらのポリマーの
強度例えば引張強さ、伸びパーセントおよび引裂
抵抗は一般に貧弱である。溶液系では、通常、高
極性溶媒例えばテトラヒドロフラン、ジメチルホル
ムアミド、ジメチルスルホキシド、N-ピロー
ールが必要であり、環境要因について考慮する必要
があり、溶媒の高コストおよびエネルギーも必要
である。

固体ポリウレタンエラストマーへのロール練り
用(millable)ゴムのルートは第1図の領域B
に含まれる。通常のゴム加工技術をこの群のポリ
マーに適用させることでできるようにするため、
その中のポリマーは、連鎖延長剤またはポリオー
ルのいずれかを過剰に使用する合成の際に連鎖終
結化され、そして前記熱可塑性ポリウレタンより
も低分子量の貯蔵安定性可溶性ポリマーをもたら

す点で区別される。適切な最終物性を得るために、一般に前記のプレポリマーを、追加のイソシアネートの使用によって更に連鎖延長化または架橋化し、あるいは適当な場合には、イオウまたは過酸化物によって硬化する。

エラストマー性をもつポリウレタンを導く液体加工は、第1図の領域Cに存在するプレポリマーまたは通常「キャストニング」系と称するものに細分類することができる。

キャストポリウレタンエラストマーは、反応体を液体状(プレポリマーまたはワンショットルート)で混合し、次に反応性混合物を適当な技術例えばキャストニングまたは成形により、その最終形状に2次成形し、そして連鎖延長/架橋への反応を続ける方法によって製造する。完全硬化は、代表的には、3〜24時間の100℃における熱空気-後硬化によって行なう。一般に、連鎖延長剤を加えてプレポリマーと混合(あるいは3成分全部をワンショット技術で混合)した後では、これらの種の反応は、その後のポットライフを数分間

間の別異の特徴が観察される。

前記プレポリマーの物理的形状は、通常、ポリエーテルまたはポリエステルポリオールいずれを使用したかに各々依存して、一般に、粘性液体からロウ状の低融点固体までの範囲をもっている。一般に、ポリエーテルプレポリマー系は、実質的に硬化サイクルに沿うまでは、いかなる最終物性も示さない。多くのポリエステルプレポリマー系は、ポリエステルセグメントが結晶化する本来の傾向のために、硬化サイクルの初期から多くの最終物性を示す。ポリエーテルプレポリマーの前記の加工特性により、一定の一体性、生強度、低流動性等の性質が要求される用途における、ポリエーテルプレポリマーの多くの産業上の利用性が制限されている。

エラストマー性をもつ硬化ポリマーをもたらしポリウレタンの他の群は、ブロッキング剤でマスクしたポリイソシアネート(ブロックイソシアネート)の混合物としてポリオールを使用する、「ブロック化」イソシアネート・「ワン・パッケ

」に制限してしまう。この点については、例えば米国特許第3,471,445号明細書によって提供された改良を参照されたい。前記の方法は、一般に全部が低分子量である2種以上の液体を混合することを含んでいるので、硬化が成る段階へ進行するまでは系の初期物性が貧弱であることが分かる。キャストポリウレタンエラストマーに使用されるイソシアネート:ポリオール:連鎖延長剤の当量比は、大部分のこの系を、一般にイソシアネートをわずかに過剰にする傾向をもって、熱可塑性ポリウレタンの領域特性に近づけているが、原理的には、これらの系は、非常に多様な当量比を使用することができる。

前記のプレポリマーの連鎖延長とは異なり、第1図の領域Cのプレポリマーが直接使用された。アロフォネートおよびビュレット形成による架橋ならびにイソシアネートと水との反応を通してのプレポリマーの連鎖延長によって、通常、硬化が行なわれる。この使用においては、ポリエステルプレポリマーとポリエーテルプレポリマーとの

「ジ」法によって提供されるものである。ブロック化イソシアネート法は、ブロッキング剤を除去して硬化するための比較的高温を必要とする点で不利である。得られた硬化ポリマー中にブロッキング剤が部分的に残留した場合には、そのブロッキング剤がエラストマーの物性に悪影響を与え、ブロッキング剤の散乱に関連して環境汚染の原因となる。これらの欠点のため、得られた樹脂は限られた用途しか許されない。

制限はあるものの、第1図の領域Dで表わされる、イソシアネートとポリオールと連鎖延長剤との当量比に含まれる、従来のポリウレタンエラストマーも存在する。領域Dからのこれらのエラストマーは、一般に、過剰のイソシアネート種をもっていることが特徴である。この領域からの大部分のエラストマーは、前記のキャストニング技術によって2次加工される。この群の代表は、サウンダーズ(Saunders)およびフリッシュ(Frisch)、ポリウレタンズ・ケミストリー・アンド・テクノロジー・パートII・テクノロジー(Polyurethanes

Chemistry & Technology, Part II Technology)、ロバート・イー・クリーガー出版社(Robert E. Krieger Publishing Company)1983、345頁および350頁に記載のキャスト・アジプレネ(Adiprene)/MOCA系である。前記のとおり、キャスト技術に制限されるので、全試薬混合後のポットライフが制限されていた。

EPA制限、溶媒の高コスト、溶媒除去のエネルギーさらには多くの溶媒の毒性の認識の増大に強いられて、接着剤、コーティング等用の高固体系への傾向が過去10年間みられた。100多固体系における困難性は、高度に特殊化した装置を必要とする頻繁に現われる状況を必要としない加工特性をもち、特定の物性例えば生強度を達成する点にあった。

米国特許第2,917,486号明細書は、領域Dの当量からの中間体を、安定剤の添加により、後の加工に貯蔵することができることを記載している。安定剤は、貯蔵または加工の際の早期ゲル化

きる妥協が行なわれている。

溶融加工性があり、しかも受け入れることのできる最終物性をもつ有用なポリウレタンエラストマーを、ポリオキシプロピレンのポリオールから調製する多数の試みが行なわれてきた。例えば、米国特許第3,915,937号および第4,239,879号各明細書を参照されたい。ポリエーテルウレタンの加水分解に対する化学的抵抗性をもち、しかも、通常使用されるポリ(オキシテトラメチレン)グリコールよりも原料コストが低くそして低温溶融加工性のポリ(オキシプロピレン)グリコールの経済性、ならびに受け入れることのできる物性をもつ系が強く望まれている。

同様に、溶融加工性で受け入れることのできる物性をもつ有用なポリウレタンを、ポリオキシエチレンのポリオールから調製する多数の試みが行なわれてきた。例えば、米国特許第3,164,565号および第3,901,852号各明細書を参照されたい。後者の明細書においては、ソフトセグメントに対するハードセグメントの実質的に釣合った重

化を防止する。しかしながら、追加イソシアネートの添加によって、安定化が、後で克服される必要がある。プレポリマー内で触媒量のアシルヘライド例えばp-ニトロベンゾイルクロライドを使用して、貯蔵の際の架橋に対して安定化し、そして加工を促進することも当業界で認められている。

米国特許第3,049,573号明細書は、他の後利用できるイソシアネート成分によって得られるものよりも優れた物性をもつコーティング用組成物をもたらす、規則系ポリエステルイソシアネート末端化成分を提供した。多官能性イソシアネート種を成分の1つとして使用する通常溶液中の2成分系、あるいは1成分-水分硬化溶液系のいずれかが提供された。

米国特許第4,273,911号明細書は、融点低下性ジオール連鎖延長剤2種と強度強化性ジオール連鎖延長剤1種との添加により、受け入れることのできる最終物性をもつ、低溶融温度加工性熱可塑性ポリウレタンを記載している。その中では、溶融挙動と最終物性との間の受け入れることので

量比および約1:1の活性水素に対するイソシアネートの当量比の狭い範囲内において、良好な系が調製された。しかしながら、これは、特に、ポリオキシエチレン成分が所望の生成物の他の特性例えば親水性に影響を与える生成物を得ることが望ましい場合を制限している。

米国特許第4,367,327号明細書は、通気性および防水性を提供する溶液キャスト膜物コーティングとして使用する、ポリオキシエチレンポリウレタンフィルムを記載している。通気性用のポリオキシエチレン含量と、生成物性能に必要なエラストマー物性との間の妥協が行なわれている。

必要な物性例えば極限引張強さ、極限伸び、弾性率、引裂強度および耐摩耗性を、有用で商業的魅力をもつ高親水性ポリマーコーティング中に得ることは歴史的に困難なことであった。これは、経済性から溶融加工性が要求される場合には、更に困難なものとなる。具体的には、高親水性ポリマーフィルムは、特に水で膨潤した場合には、摩損および(または)屈曲により簡単に引裂かれある

いは損傷を受け、そして弱いという傾向があった。従って、物性の点で従来付随した劣化を伴わずに、増加した親水性をもつ、溶融加工性の系を製造する要求は現在も存在する。

当業界において、ポリウレタンポリマー、特に、ポリオールソフトセグメント(A)とポリウレタンハードセグメント(B)とが互いに途いになる、(AB)_nセグメント化ブロックコポリマー型のものが、優れたエラストマー特性を示すことは周知である。これらのコポリマーの独特の性質は、ハードセグメントおよびソフトセグメントが相分離した場合に存在する2相微小構造に直接関連しており、ハードセグメントが分域(domain)を形成し、これが強化充填剤として作用しそしてポリマーネットワークを擬似架橋するものであることが広く受け入れられている。

従って、本発明の目的は、前記の困難性を克服すること、および、貯蔵安定性で、中温溶融加工性で、一成分系で、100%固体で、反応性のポリウレタンプレポリマーであって、硬化した場合

量であり、Eq_{OH}およびEq_{CX}は、各々使用するポリオールおよび連鎖延長剤のモル当量である)で表わされる関係を満足する割合で使用するものとし、ソフトセグメントはポリオールから提供され、そして、適当なハードセグメントはジイソシアネートと連鎖延長剤との反応生成物によって提供されしかもハードセグメントとソフトセグメントとの熱力学的不相溶性の結果としてプレポリマー内にハードセグメントとソフトセグメントとの相分離を起こすものである。

前記ポリオールは、ポリ(アルキレンエーテル)、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ヒドロキシ末端ポリエステル-アミド、ポリカーボネート、ポリブタジエンまたはそれらのコポリマーからなる群から選ぶ。

好ましい反応生成物は、

- (i) 数平均分子量約600~約3500のポリオール(A)と、
- (ii) ジイソシアネート(B)と、
- (iii) 分子量範囲約500以下の低分子量2官能

に、(AB)_n型セグメント化ウレタンコポリマーの代表的な優れた物性をもつエラストマーを提供するポリウレタンプレポリマーを提供することにある。

ソフトセグメントと適当なハードセグメントとをもち、反応性で、100%固体の、セグメント化、相分離性ポリウレタンプレポリマーが提供される。そのプレポリマーは、

- (i) 数平均分子量約600~約3500および官能価少なくとも2のポリオール(A)と、
 - (ii) 官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と
 - (iii) 分子量範囲約500以下および官能価少なくとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と
- の反応生成物であって、前記の反応体は、式

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CX}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CX}$$

$$(c) Eq_{CX} > 0$$

(式中、Eq_{NCO}は使用するイソシアネート種の当

性連鎖延長剤(C)と

の反応生成物である。

最も好ましいものは、

- (i) 数平均分子量約600~約3500のポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)と、
 - (ii) ジイソシアネート(B)と、
 - (iii) 分子量範囲約500以下の低分子量2官能性連鎖延長剤(C)と
- の反応生成物である。

前記のプレポリマーは、シーラントとして、接着剤として、そして各種基板上的コーティングとして、そして、各種の造形品例えばフィルム、管および棒の形で有用である。前記プレポリマーを含む組成物は電線絶縁体中で有用である。

前記のプレポリマーは、低温で溶融加工性である。

硬化すると、前記のプレポリマーは、重合して、優れた物性例えば引張強さ、伸び、耐摩耗性および引裂強さをもつエラストマーになる。

フィルムの形状において、そして、前記ポリオ

ールがポリ(オキシエチレン)グリコールである場合には、優れた水蒸気透過率が達成され、そして、エラストマーフィルムを各種織物または他の基板との複合材として形成した場合には、その複合材は雨保護衣料品において特に有用である。

本発明によれば、相分離性ポリウレタンプレポリマーは、

(i) 数平均分子量約600～約3500および官能価少なくとも2のポリオール(A)と、

(ii) 官能価少なくとも2のイソシアネート(B)と

(iii) 分子量範囲約500以下および官能価少なくとも2の低分子量連鎖延長剤(C)と

の反応生成物であって、前記の反応体を、式

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CE}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CE}$$

$$(c) Eq_{CE} > 0$$

(式中、 Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、 Eq_{OH} および Eq_{CE} は、各々ポリオール

(iii) 分子量範囲約500以下の低分子量2官能性連鎖延長剤(C)と

の反応生成物である。

本発明の説明を明瞭にし便利にするために、以下の記載は、2官能性化合物に限定し、そして高グリコールはポリ(アルキレンエーテル)グリコールであるものと限定して行なう。しかしながら、これは本発明の範囲または精神を限定するものではないものと理解されたい。当業者には明らかとなり、用途に応じて、2より大きい官能価を使用して、所望の性質例えば圧縮永久歪をもたらしことができる。同様に、用途に応じて、ポリマー主鎖はポリ(アルキレンエーテル)以外のものであることを予想することができる。

ポリウレタンエラストマーポリマーの優れた特性は、ハードおよびソフトセグメントが相分離した場合に存在する2相微小構造によるものであることが当業界において広く受け入れられている。本発明は、ポリウレタンポリマー中に有効なハードおよびソフトセグメントを導入する新規の一成

ルおよび連鎖延長剤の当量である)

で表わされる関係を満足する割合で使用した生成物である、反応性で、100多固体の相分離性、セグメント化ポリウレタンプレポリマーである。本発明は、前記の新規プレポリマー、そのプレポリマーによって可能になった加工、そのプレポリマーから得られるポリウレタンエラストマー、およびそのプレポリマー製の製品を提供するものである。

好ましい反応生成物は、

(i) 数平均分子量約600～約3500のポリオール(A)と、

(ii) ジイソシアネート(B)と、

(iii) 分子量範囲約500以下の低分子量2官能性連鎖延長剤(C)と

の反応生成物である。

最も好ましいものは、

(i) 数平均分子量約600～約3500のポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)と、

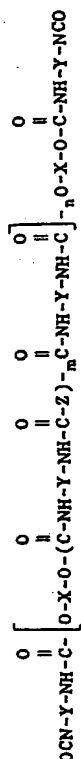
(ii) ジイソシアネート(B)と、

分系を提供するものである。


本発明は、適当なハードセグメントとソフトセグメントとをもつプレポリマーを提供する。これらのポリウレタンプレポリマーは、第1図の領域Dの範囲内に含まれ、そして数学的には前記式(a)で表わされる、過剰の反応性イソシアネート官能基をもっている。

本明細書においてプレポリマーとは、前記の反応生成物をいう。しかしながら、更に簡単にするために、前記プレポリマーを式(i)

以下余白

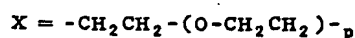


は分子量範囲約600～約3500のポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)から水酸基2個を除去して得られる残基であり、

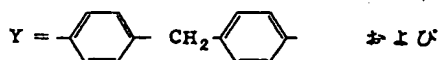
 は、分子量範囲約 500 以下の低分子量 2 官能性連鎖延長剤 (C) から活性水素 2 個を除去して得られる残基であり、そして

m と n とは、各々、正の実数である〕
で表わすことができる。

前記の式を明瞭にする例として、分子量1450のポリ(オキシエチレン)グリコール(A)と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(B)と、1,4-ブタンジオール(C)とを後述する方法により、イソシアネート(B)：多グリコール(A)：連鎖延長剤(C)の当量比4：2：1で反応させた場合は、前記式(I)において $m=1$ 、 $n=1$ 、



(p は分子量約 1450 とするもの)



〔式中、Xは分子量範囲約600～約3500のポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)から水酸基2個を除去して得られる残基であり、

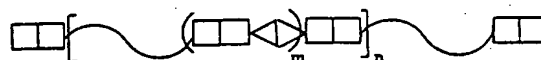
Yは、有機ジイソシアネート(B)からイソシアネート基2個を除去して得られる残基であり、

Zは、分子量範囲約500以下の低分子量2官能性連鎖延長剤(C)から活性水素2個を除去して得られる残基であり、そして

m と n とは、各々、正の実数である]

で表わすことができるものとする。

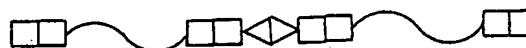
前記式(I)は、更に一般的には、模式的構造式(II)



〔式中、 $\square\square$ は当業者に周知の隣接有機種と有機ジイソシアネートとを反応させた残基であるが、前記式の端部におけるペンダント $\square\square$ のように、隣接種が存在しない場合には、未反応イソシアネート官能基が存在するものとし、



となり、あるいは式(四)



で表わされるものとなる。

あるいは、更に、本明細書に記載の方法によつて、前記と同じ種をイソシアネート(B)：多グリコール(A)：連鎖延長剤(C)の当量比5：2：2で反応させた場合は、 $m = 2$ および $n = 1$ となり、そして式(IV)



で衰わされるものとなる。

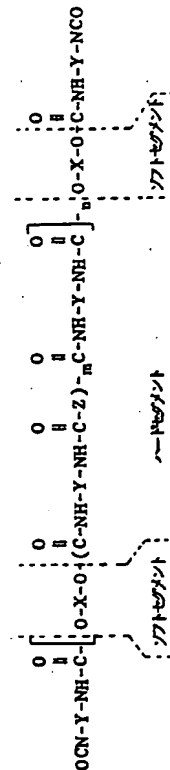
あるいは、更に、本明細書に記載の方法によつて、前記と同じ種を当量比 6 : 3 : 2 で反応させた場合は、 $m = 1$ および $n = 2$ となり、そして式 (3)





で表わされるものになる。

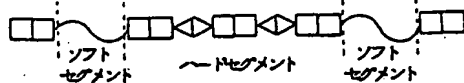
ソフトセグメントが多グリコール、ここではポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)から提供されるものであり、そしてヘッドセグメントが有機ジイソシアネート(B)と低分子量2官能性連鎖延長剤(C)との反応生成物から提供されることは当業者には一般に理解されるものとする。式(I)に従えば、前記の点は以下のとおりを表わされる。

以下余白



前記の模式的構造式に従えば、

記号  は前記のソフトセグメントであり、記号の集合例えば  は前記のヘッドセグメントを表わすことは理解されよう。従って、有機ジイソシアネート(B)：ポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)：連鎖延長剤(C)の当量比5：2：2の反応生成物からなるプレポリマーは、以下の式(M)



で表わされることが理解されよう。

当業者には明らかなとおり、前記のイソシアネート官能基は、高度に反応性であり、そして、反応条件、使用する種、予想外の汚染物等に依存性があり、そしてこれらはすべて、得られる反応生成物に影響を与える。従って、前記の式(I)および模式的構造式(M)は、本発明のプレポリマーの最も理解しやすい最初の概要を示すものであり、これは、更に正確に説明すれば、

- (i) 数平均分子量約600～約3500のポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)と、
- (ii) ジイソシアネート(B)と、
- (iii) 分子量範囲約500以下の低分子量2官能性連鎖延長剤(C)との反応生成物であって、前記の反応体は、式

$$(a) \frac{Eq_{NCO}}{Eq_{OH} + Eq_{CZ}} \geq 1.1$$

$$(b) Eq_{OH} \geq Eq_{CZ}$$

$$(c) Eq_{CZ} > 0$$

(式中、 Eq_{NCO} は使用するイソシアネート種の当量であり、 Eq_{OH} および Eq_{CZ} は、各々使用する多グリコールおよび連鎖延長剤の当量である)で表わされる関係を満足する割合で使用して反応させたものである。

本発明のプレポリマーは、ポリウレタンエラストマー合成用としての当業界での通常の方法によって調製することができる。前記の方法に含まれるプレポリマーの製法は、第1工程でイソシアネ

ートとポリオールとを反応させ、こうして得られるイソシアネート末端プレポリマーを続いて化学量論的不足量の連鎖延長剤と反応させて、第1図の領域Dに含まれそして前記の式(a)、(b)および(c)を数学的に満足する当量をもつプレポリマーを得るものである。全反応体を同時に導入するワンショット法も、本発明のプレポリマーの合成に適している。本発明の反応性-相分離性ポリエーテルポリウレタンプレポリマーを調製するには、プレポリマールートが好ましい方法である。後述する最も好ましい態様において、本発明のプレポリマーは、イソシアネート末端プレポリマーの狭い分子重量分布に有利な態様でポリオールを液体状ジイソシアネートに徐々に加え、続いて、不足量の連鎖延長剤を加えることによって調製する。

どちらの方法を使用するにしても、驚ろくべきことに、本発明の反応性プレポリマーは、他のポリウレタンプレポリマーで代表的に使用する安定化例えばアシルハライド例えばp-ニトロベンゾイルクロライドによって提供される安定化の必要

セグメントの位置が原因しているものと考えられる。前記で使用する合成法により、前記の式(a)、(b)および(c)をすべて満足するとともに第1図の領域D1の範囲内に入るプレポリマーは、ソフトセグメントの間にはさまれたプレポリマー鎖の内部にハードセグメントを示すものと考えられる。一方、前記で使用する合成法により、式(a)と式(c)とは満足するが式(b)を満足せず、そして第1図の領域D2の範囲に入るプレポリマーは、ハードセグメントの間にソフトセグメントをはさんだプレポリマー鎖上にペンダントしたハードセグメントを示すものと考えられる。

説明のために、本発明の貯蔵安定性プレポリマーを、有機ジイソシアネート(b)とポリ(アルキレンエーテル)グリコール(a)と低分子量2官能性連鎖延長剤(c)との、前記の式を満足する当量比4:2:1で反応させた生成物によって提供する。このプレポリマーは、以下の模式的構造式(VI)で表わされる。



なしに、優れた貯蔵安定性をもつことが見出された。100%固体系として室温で貯蔵し、しかも、反応性イソシアネート種の存在下で或る濃度のウレタン基および(または)尿素基をもっているにもかかわらず、保存性は、計算した理論百分率イソシアネートに近似する百分率の遊離イソシアネート残留コンシステンシー、および、ゲル形成なしに、長期間に亘りこれらの系の加工性を維持することのできる能力によって示される。更に、そして驚ろくべきことに、前記と同じ方式でそして同じ反応体から調製するが、使用する反応体の割合が前記の式(b)の要件を満足しない場合の、非常に関連のあるポリウレタンプレポリマーの場合には、非常に劣った保存安定性を示し、そして合成の際に理論イソシアネート百分率を達成するのが困難であることがわかった。

本発明によるプレポリマーと、使用する反応体の割合が前記式(b)の要件を満足しない点のみが異なる関連するプレポリマーとの貯蔵安定性における前記の顕著な差は、プレポリマー鎖中のハード

同じ方法で、しかも同じ反応体から、ただし、式(b)を満足しない条件で製造したプレポリマーを当量比4:1:2で提供する。このプレポリマーは貧弱な貯蔵安定性を提供するものと予想され、以下の模式的構造式(VII)で表わされる。

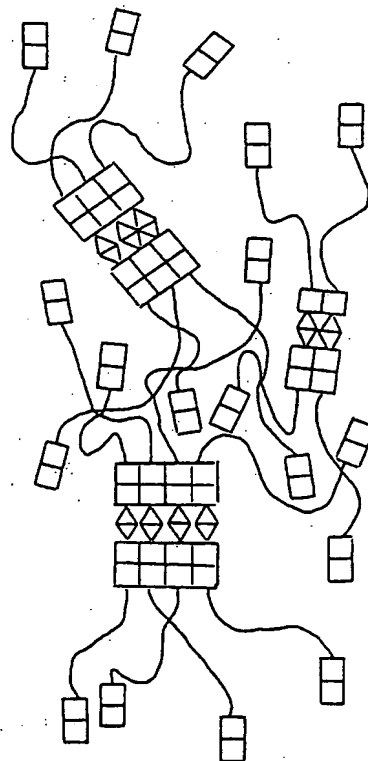


本発明のプレポリマーが前記の式(b)を数学的に満足する要件は、内部ハードセグメントの構造的要件と等しいものと考えられる。

更に、式(a)、(b)および(c)が満足される場合であっても、必ずしもすべての内部ハードセグメントがプレポリマーの貯蔵安定性を提供するものではないことが見出された。ハードセグメントがプレポリマー鎖の内部に位置することが必要だけでなく、ハードセグメントが「適当な」ハードセグメントでなければならないものと考えられる。適当なハードセグメントとは、プレポリマー鎖中に見出されるハードおよびソフトセグメントの相分離を起こすものである。前記の相分離はソフト

セグメント内に分散したハードセグメントの分域をもたらしものと考えられる。この2相形態は、4:2:1プレポリマー系によって以下の模式的構造式(IX)で表わすことができる。

以下余白



この2相形態が、本発明のプレポリマーの安定性の源泉であるものと考えられる。これは、プレポリマー鎖の易動度を有効に減少し、そして、2つの分域の間のインターフェイスに利用することのできる活性水素種を減らしながら、ハードセグメントを通してイソシアネートとの反応に利用することのできる活性水素種の有効濃度を減少するものと考えられる。

適当なハードセグメントは、本発明のプレポリマーのハードおよびソフトセグメントの相分離を行なうものである。(AB)_n型熱可塑性ポリウレタンにおいて相分離に影響を与える因子は広く研究されており、これらの成果を、本発明のプレポリマー用の適当なハードセグメントを達成する目的に使用することができる。例えば、ゴールド・ロバート (Gould Robert) 編、マルチフェーズ・ポリマーズ (Multiphase Polymers)、1章、「モルホロジー・アンド・プロパティー・オブ・セグメンテッド・コポリマーズ (Morphology and Properties of Segmented Copolymers)」、

1979、3~30頁の論文を参照されたい。一般に、2相構造をもたらし因子は、ハードおよびソフトセグメント間に熱力学的不相溶性をもたらしものであり、これは、セグメントの型、セグメントの長さ、セグメントの相溶性、化学組成、2次加工方法およびセグメントの結晶化能力に依存する。

ハードセグメントがソフトセグメント内で分散した分域に相分離する傾向に影響を与える因子は多数存在するので、本発明の技術的範囲において、「適当な」ハードセグメントと不「適当な」ハードセグメントとを正確に分ける線が存在しないことは当業者に明らかであるものと思われる。条件および状況を、結局、各々独立に評価することが必要である。

前記したとおり、セグメント化プレポリマーのハードセグメントは、有機ジイソシアネート(B)と低分子量2官能性連鎖延長剤(C)との反応によって得られる残基である。適当なハードセグメントに対して、この反応生成物は、使用するポリオール

またはソフトセグメントと熱力学的に不相溶性であるハードセグメントを製造する必要がある。一般に、熱力学的不相溶性の条件が満足される限り、当業界で公知の有機ジイソシアネートおよび低分子量2官能性連鎖延長剤を本発明において使用することができる。

本発明によってプレポリマー用に使用するのが好ましい有機ジイソシアネート(B)は、以下の性質すなわち、嵩性(bulk)、イソシアネート官能基のまわりの対称性、剛性、芳香族性、結晶性および高純度の数種または全部を示すものである。限定するものではないが、例を挙げれば、4, 4'-ジフェニルメチルジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4-ビス(イソシアナメチル)シクロヘキサン、p-テトラメチルキシレンジイソシアネ

ート、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート等である。有機ジイソシアネート(B)は、単独でまたは各々を混合して使用することができる。

本発明によるプレポリマー用に使用する低分子量2官能性連鎖延長剤(C)は、分子量範囲約40~約500のものであり、以下の性質すなわち、対称性、剛性、分枝をもたないこと、低分子、芳香族性、結晶性および高純度の数種または全部を示すものである。驚ろくべきことに、本発明に従って、予想より広い範囲の連鎖延長剤を使用することができ、そして前記の特性をもつプレポリマーを生成することができることが見出された。適当な連鎖延長剤は以下の化合物群からもたらすことができる。

- (i) 芳香族、開鎖脂肪族および脂環式のグリコールならびにそれらの組合せ、
- (ii) 芳香族ジアミン、
- (iii) アルカノールアミンおよびヒドロキシアシルアミン、
- (iv) 開鎖脂肪族および脂環式ジアミンは適当な

合成法が首尾よく与えられることが更に考えられる。

限定するものではない例を挙げれば、1, 4-ブタングリコール-1, 6-ヘキサングリコール、ヒドロキノンジ(ヒドロキシエチル)エーテル、ビス(ヒドロキシエチル)ビスフェノールA、ビス(2-ヒドロキシプロピル)ビスフェノールA、ビス(2-ヒドロキシプロピル)イソブタレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)カルバメート、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート、レゾルシノールジ(ヒドロキシエチル)エーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)、フェニレンジアミン、メチレンビス(アニリン)、エタノールアミン、N, N'-(ビス-2-ヒドロキシエチル)ジメチルヒダントイン、エチレンジアミン、ブタレンジアミン等である。低分子量2官能性連鎖延長剤(C)は、単独でまたは各々の混合で使用

することができる。

本発明によってプレポリマー用に使用するポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)は、分子量範囲約600~約3500のものである。本明細書において「ポリ(アルキレンエーテル)グリコール」とは、末端水酸基2個をもつポリ(アルキレンエーテル)主鎖の多グリコール(マクログリコール)を意味する。更に一般的には、前記の用語は、水酸基で末端化された2官能性ポリエーテルを意味する。これらの化合物は、通常、環状エーテル例えばアルキレンオキシドまたはジオキソサンの重合により、あるいはグリコールの縮合により得られる。これらの化合物は、場合により、ポリ(アルキレン)グリコール、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール、ポリグリコール、ポリオキシアルキレン、α-ポリオキシアルキレンジオールとして知られている。これらの化合物は、式(00)

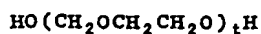


(式中、Rはアルキレン基であり、rは1より大

きい整数である)

で表わすことができる。

本発明で有用なポリエーテルにおいては、 r は、ポリ(アルキレンエーテル)グリコールの分子量が約600以上になるのに充分な大きさである。 R で表わされるアルキレン基は必ずしも全部が同じものである必要はない。異なるアルキレンオキシドまたはグリコールの混合物のランダムもしくはブロック共重合によって形成した多グリコールを使用することができ、あるいは、ポリグリコールを環状エーテル例えばジオキサンから誘導することができ、これは式



で表わされる生成物をもたらす。このアルキレン基は直鎖であっても、または分枝鎖例えばポリ(プロピレンエーテル)グリコールであってもよい。この群の化合物の典型的な代表例は、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(プロピレンエーテル)グリコール、ポリ(オキシエチレン)グリコール、ならびに、エチレンオキシドとプロピレ

ンの量で導入することによって仕立てることもできる。プレポリマー内への、より多い官能価および従ってより多い分枝は、ポリオール、イソシアネートまたは連鎖延長剤から系中に導入することができる。

本発明のプレポリマーは、低分子量においてさえ、室温で一般に固体であるが、ハードセグメントをもたないかまたは不溶性ハードセグメントをもつ従来のプレポリマーは、非常な高分子量になるまでは固体でないことが一般的であることが見出された。この固体の性質は、ハードセグメントが分域中で凝集する際に起こるプレポリマー系の増加した分子相互作用およびより高い規則性に基づくものであることができる。前記の適当なハードセグメントをもたらすこれらの系は、プレポリマーの全体の外観が通常は高度に不透明性の白色固体であるのに充分な程度に、室温で相分離することが一般に決定された。ソフトセグメント内における結晶性も欠如しているこれらの系における前記の不透明性は、ハードおよびソフトセグ

メントとのブロックまたはランダム共重合によって得られるコポリマー、ならびに、テトラヒドロフランとエチレンオキシドとの共重合によって得られるコポリマーである。ポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)は、単独でまたは各々の混合で使用することができる。

本発明によって製造されるプレポリマーは、前記の利点を提供する、当業者に公知の他の多グリコールから調製することができるものであることも理解されたい。これらのポリオールとしては、ポリエステル、例えば、2塩基酸とジオールとの反応または ϵ -カプロラク톤の付加重合から調製されるものが含まれる。更に、適当なポリオールとしては、ヒドロキシ末端のポリエステル、アミド、ポリカーボネート、ポリブタジエンまたはそれらのコポリマーが含まれる。

当業者には明らかとなり、本発明の最も好ましいプレポリマーは、2官能性化合物から調製したもので、或る物性を達成したものであるが、前記のプレポリマーは、より多い官能価の種々

の分域の反射率の差異によるものであると考えられる。本発明のプレポリマーの2相形態によって導入される前記の不透明性を使用して、起こりつつある相分離の程度を定量的に測定することができ、そして、更に、形成されるハードセグメントの適正度を評価する最初の目安の手段として使用することができる。

驚ろくべきことに、本発明の相分離性ポリウレタジプレポリマーは、ハードセグメントをもつこれらの熱可塑性ポリウレタン類似物と比べて、独特のメルトフロー性を提供することが分かった。これらの相分離性プレポリマーは、低融点であり、そして、代表的な熱可塑性ポリウレタン技術が提供するよりも低い温度で熔融加工することができるが見出された。更に、これらのプレポリマーは、一般に、ハードセグメント分域の熔融の直後に、熔融粘度に鋭い減少を示す。一度、充分なエネルギーを相分離性プレポリマー系に与えて、ハードセグメント分域により提供される内部分子相互作用を除去し、そして、相混合を許すと、プ

レポリマーの低分子量が、有意の低い鎖相互作用および従って低粘度をもたらす。

プレポリマーの低融点特性によって提供される有意の特徴は、尿素官能価を含むハードセグメントを使用できることである。ジアミン連鎖延長剤から得られるハードセグメントが、それらのグリコール類似体よりも改良された物性を提供することは公知である。しかしながら、前記の尿素含有ハードセグメントにおいて現われる増加した水素結合は、しばしば、分解点へ系を加熱することを必要とし、従って溶液系へ制限された使用の必要性を要求する。

前記したとおり、低融点熱可塑性ポリウレタンそれ自体は公知である。しかしながら、公知の低融点熱可塑性ポリウレタンは、良好な物性プロフィールを一般にはもっていない。公知の低融点熱可塑性ポリウレタンは、例えば、2官能性反応体と活性水素をもつ大量の1官能性化合物例えばアルコールまたはアミンを含む反応混合物を使用することによって調製されてきた。前記の反応混合物

プレポリマーは、ハードセグメント溶融温度(T_m)であると考えられるものによって示された特性よりもかなり低いメルトフロー特性を、多くの場合に、もつことが分かった。更に具体的に言えば、熱機械分析(Thermal Mechanical Analysis)およびメルト・フロー・インデックスは、示差走査熱量法によって測定される T_m に関連する吸熱量よりも低いメルトフローおよび軟化点を示す。プレポリマーを水でさえも硬化させた後で、ハードセグメント溶融温度(T_m)がかなりの程度に高温に上昇し、例外的な物性をもちそして或る場合には溶融加工を行なうことのできる(もっとも、かなりの程度により高い温度においては当業界の他の熱可塑性ポリウレタンにおいて典型的であるが)硬化ポリウレタンエラストマーが生成されることの発見は同様に驚ろくべきことである。本発明の相分離性セグメント化プレポリマーの前記の性質は、プレポリマー内における相混合性および(または)低規則性ならびに低分子量、そしてプレポリマーを硬化した際の高分子量に伴う向上し

は、比較的短鎖の、従って理解できるように、貧弱な物性プロフィールを示すポリウレタンの製造をもたらす。更に、低融点熱可塑性ポリウレタンは、低融点であるが同時に貧弱な物性プロフィールをもつハードセグメントを製造するグリコールの配合によって調製されてきた。米国特許第4273911号明細書は、ハードセグメント内における融点低下および強度向上ジオールの釣合により改良された物性をもつ低融点ポリウレタンを開示している。

ポリウレタンエラストマーにおいて、使用時の良好な物性にとって、予想される使用温度よりもかなり低いガラス転移温度(T_g)をもつソフトセグメントと、予想される使用温度よりもかなり高い溶融温度(T_m)をもつハードセグメントとをもつことが好ましいことは通常理解されている。後者の温度は熱可塑性ポリウレタン全体の溶融温度を制御するものであると理解されてきた。本発明のプレポリマーの驚ろくべき特徴は、低融点特性を考慮した場合に、ハードセグメントのこの溶融温度を抑制する大きさである。更に、本発明の

た相分離性および(または)高規則性の両者に負うものであることがありうる。

前記したとおり、熱分析すなわち示差走査熱量法(DSC)、熱機械分析法(TMA)、メルトフローインデックス(MFI)、熱重量分析法(TGA: thermal gravimetric analysis)、および勾配ホットプレート(GHP: gradient hot plate)を使用して、前記の熱特性および相分離領域の寄与を検出しそして調べた。これらの熱技術によってセグメント化ポリウレタンを分析することは多くの文献に発表されている。例えば、ゴールド・ロバート(Gould Robert)編、マルチフェーズ・ポリマーズ(Multiphase Polymers)、4章「サーモプラスチック・ポリウレタン・エラストマー・ストラクチャー・サーマル・レスポンス・リレーションズ(Thermoplastic Polyurethane Elastomer Structure - Thermal Response Relations)」、1979、83~96頁の論文を参照されたい。

本発明のプレポリマーから製造されるセグメン

ト化ポリウレタンエラストマーは、極限引張強さ、伸び、弾性率および引裂強さによって測定した場合に、 $(AB)_n$ セグメント化ポリウレタンコポリマーに典型的な優れた物性を示す。本発明のプレポリマーは、イソシアネート末端プレポリマーの硬化に当業界で通常使用する方法によって硬化することができる。限定するわけではないが、例を挙げれば、水分、ブロック化アミン、オキサゾリジン、エポキシド、トリイソシアヌレート環形成、アロフォネートおよびビニール架橋等である。使用する硬化技術に依存して、得られるポリウレタンエラストマーは、硬化を行なった際に、高溶融温度熱可塑性ポリウレタンであるか、または熱硬化性ポリウレタンであるかのいずれかであることができる。

当業者には明らかとなり、本発明のエラストマーの最終物性は、反応する種の同一性、化学量論および分子量を変えることによって、かなりの程度変えることができる。従って、前記の式(a)、(b)および(c)を満足させるように製造したエラスト

マから従ってプレポリマーを仕立てて他の樹脂の加工特性に適合させ、従って配合を更に容易にさせることができる。例えば、前記のプレポリマーを、高充填化エチレンアクリル樹脂中に5重量%未満で首尾よく配合し、従来可能であったものより驚ろくべきことに2倍の引裂強さを得ることができる。更に、本発明のプレポリマーは、限定するものではないが、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアミド、ポリアミン、ポリスルフィド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、ポリジエキサン、ビニルポリマー等とのポリマーブレンド、ポリマーアロイ、およびインターペネトレーティングポリマーネットワークとしても有用であることを理解されたい。

本発明の相分離性、セグメント化ポリエーテルポリウレタンプレポリマーによって提供される独特で相当な結果は、硬化前のポリエーテルプレポリマーの良好な中間的物性プロファイルである。従来技術で通常利用することのできるポリエーテ

マー性またはプラスチック性を示す硬化プレポリマー間の正確な境界を決めることは実際上不可能である。プレポリマー中で使用する反応体の量は、とりわけ、プレポリマーおよび最終硬化ポリウレタンの両者の所望の性質に依存している。

本発明のプレポリマーによって独特の利点を提供される。すなわち、前記プレポリマーを1成分100%固体系として直接使用し、そして硬化して、優れた最終物性を得ることができる。更に、前記プレポリマーを他の樹脂および(または)硬化技術との組合せて使用して、更に独特の結果を得ることができる。

限定するわけではないが、例を挙げれば、ポリマーブレンドを経るポリマーアロイイング技術またはインターペネトレーティング・ポリマー・ネットワーク (IPN: interpenetrating polymeric network) 技術等を使用することができる。本発明のプレポリマーは多様性があるので、これらを仕立てて、前記の因子を考慮することにより、異なる溶融加工温度を得ることができ、

プレポリマーでは、一般に、それらを実質的に硬化させる前は、良好な物性は得られない。本発明のポリエーテルプレポリマーのセグメント化相分離性の結果として、プレポリマーを加工の際に冷却するにまかせると、見掛け架橋の急速な上昇が起こる。これにより高い分子内相互作用が得られ、これによって高い有効粘度または通常生強度 (green strength) と称するものが得られる。従って、これらのプレポリマーは、イソシアネート官能基を通して硬化する前の、若干の良好な物性を発現させる。

更に、驚ろくべきことに、本発明のプレポリマーは、特に当業界においてより通常のプレポリマーと比較して、水で硬化した場合に発泡性が低いという望ましい傾向を示す。この点は、使用するセグメントが相分離する傾向が強い場合には特にあてはまる。これにより、減少した発泡性がない場合と可能であるものと比較して、より大きな断面厚さで改良された物性が得られる。

ポリオキシエチレンのポリ(アルキレンエーテ

ル)グリコール(A)から調製される本発明のプレポリマーにおいては、更に予想外の結果が見出された。適当なハードセグメントを含むセグメント化相分離性ポリオキシエチレンプレポリマーにおいて、1度硬化したそのフィルムは、水蒸気透過速度および物性プロファイルの増加を同時に示すことが見出された。商業的に有用であることを許す程度に高度に親水性のポリマーにおいて、必要な物性、すなわち、極限引張強さ、極限伸び、弾性率、引裂強さおよび摩擦特性を得ることは歴史的に困難であった。具体的には、高親水性ポリマーフィルムは弱く、特に水で膨潤した場合に、摩擦および(または)屈曲によって容易に引裂かれたりは損傷をうける傾向があった。

歴史的には、水蒸気透過と物性との間に最も適当な妥協を見出す必要があった。前記のプレポリマーは、物性の付随する劣化を伴わず、むしろその増加を伴って、高い水蒸気透過率をもつエラストマーを提供する。水蒸気透過率および物性の前記の上昇は、これらプレポリマーのポリウ

わけ、接着剤、コーティングおよびシーラントとして使用するのに良く適したものとなっている。

前記のとおり、本発明のプレポリマーは、好ましくはプレポリマー法によって、そして最も好ましくは前記のバッチプレポリマー法によって製造する。反応体の混合は、当業界において通常の任意の方法および装置によって行なうことができる。好ましくは、個々の成分はウレタン等級として受け入れ、そして従って、水分含量が低いまたは実質的に水を不在にする。これは、通常の方法、例えば、共沸蒸留、あるいは使用圧力下での水の沸点より高い温度における減圧下の加熱によって行なう。後者の方法は、成分の脱ガスを行なうのに好ましい。

前記の反応体の割合は、前記の当量範囲と一致する。

ジイソシアネート(B)は、雰囲気温度下で、好ましくは、雰囲気温度へのイソシアネートの露出を最少にする条件下で、まず、反応容器に装入する。その反応容器は、雰囲気水分を排気し、そして空

レタンをもたらす異質相構造の結果であるものと考えられる。結果として、ポリオキシエチレンソフトセグメントはハードセグメント分域によって強化され、そして水分子には、親水性ポリオキシエチレンの同様の重量多を含む同質相において経験されるものと比較して、親水性ソフト分域において、より短かい有効分散通路長さが提供される。

更に、前記のプレポリマーは、米国特許第3,901,852号明細書に記載の、分子中に存在する合計ソフトセグメントとその中に存在する合計ハードセグメントとの間の、重量に基づく等しい釣合いの制限の範囲外での、望ましい物性および溶融加工を考慮している。更に、本発明は、米国特許第4,367,327号明細書に記載されているとおり、反応混合物の最大45重量多よりも大きいポリオキシエチレン含量を考慮しており、そしてしかも優れた物性をもっている。

本発明の反応性、セグメント化、相分離性ポリエーテルポリウレタンプレポリマーの物性、特性および範囲によって、前記プレポリマーは、とり

まですべてガスシール(フランクット)する。続いて、窒素の不活性雰囲気中のジイソシアネートを、一般に40°C~100°Cの温度、好ましくは、使用するジイソシアネートの融点の少し上の最少温度にする。このジイソシアネートに、しばしばジイソシアネートと同温度に加熱した、液体としてのポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)を加える。グリコールをジイソシアネートに滴加する速度は、任意の時点でグリコールをジイソシアネートによって実質的にキャップすることができる速度である。すなわち、ジブチルアミン滴定法または同様の方法で測定した場合の遊離イソシアネートの実際の百分率は、その点への既知量のグリコール添加によって予想される遊離イソシアネートの理論百分率に近似している。グリコールの添加に続いて、こうして形成されたイソシアネート末端プレポリマーを、加熱するが、これは、1度形成された本発明のプレポリマー生成物を使用容器内で更に攪拌することができることが経験上見出される最低の温度に加熱するのが好ましい。特に、

形成されるヘッドセグメント、望ましい分子重および使用する反応容器ノスターラーに依存するが、前記の最低温度は約60℃～約150℃である。得られる発熱量を使用して反応塊が所望の最終温度に到達するのを助けることのできる温度に中間プレポリマーになった直後またはなる方に、その中間プレポリマーに、通常、雰囲気温度で、2官能性連鎖延長剤(C)を装入する。連鎖延長剤の反応性が充分に遅く、温度が上昇した際に系の取扱ができる粘度より上の粘度への上昇を起こさない点において、前記の添加を行なうことができる。発熱量が、望ましい温度より高い温度上昇をもたらさない限り、連鎖延長剤を1度に装入するのが好ましい。

連鎖延長剤を添加する直前および(または)直後に、反応塊を真空によって脱ガスする。典型的には、プレポリマーの不透明性が現われ始めたらすぐに、あるいは、同様に、粘度の有意の上昇が認められた際に、脱ガスを行なうことができる。遊離のイソシアネート含量が、計算した理論的遊

りに脱ガスすることができる。理論的終点の約0～20%が得られた際に、脱ガス化プレポリマーを適当な容器内へ移動する。

温度および、反応塊の温度での時間を最少にして、起こる可能性のある望ましくない副反応例えばアロホネート、ビュレットおよびトリイソシアヌレート基の形成を回避するのが有利である。前記の副反応は分枝および架橋の原因となり、生成物の望ましくない融点上昇をもたらす、更に、セグメント化系の秩序を破壊する。

必須の要件ではないが、本発明のプレポリマーを調製するのに使用する反応混合物中に触媒を含めるのが望ましいことがある。活性水素を含む化合物とイソシアネートとの反応を触媒する、当業界で通常使用する任意の触媒をこの目的に使用することができる。触媒の使用量は、一般に、反応体の約0.02～約2.0重量%の範囲内である。

所望により、本発明のプレポリマーは、ポリウレタンエラストマーと組合せて通常使用される添加剤例えば顔料、充填材、潤滑剤、安定剤、酸化

阻イソシアネートの最終百分率よりも約0～20%低下するまで、反応塊を成る温度下に保ち、次に、プレポリマーを適当な容器へ取出し、窒素下でシールし、すべての雰囲気水分を排出する。

あるいは、好ましいパッチプレポリマー法においては、前記の最も好ましい方法で述べた速度より速い速度で、そして発熱量による望ましくない温度上昇を起こさない速度で、ポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)をジイソシアネート(B)に加えることができる。

本発明のプレポリマーを、あまり好ましくないワンショット法で調製する場合には、反応体を任意の順序で本質的に同時に装入する。有利には、ポリ(アルキレンエーテル)グリコール(A)と2官能性連鎖延長剤(C)とをブレンドし、1成分として反応容器に供給する。もう1つの成分はジイソシアネート(B)である。この反応は、プレポリマー法について前に特定した最終反応温度の範囲内で実施するのが有利である。一般に、不透明または上昇した粘度の点で、プレポリマーを前記のよ

防止剤、着色剤、難燃剤等を、調製の任意の適当な段階で配合することができる。通常のポリウレタンプレポリマー技術において適切であるように、添加剤の低水分レベルを保証する同様の注意をする必要がある。

前記のパッチ法の別法として、本発明の同様に受け入れることのできるプレポリマーを、例えば反応押出機を使用することにより、連続的に製造することができるものと考えられたい。更に、プレポリマー調製の際のアミン官能基の高反応性を考慮すると、好ましい方法では、RIM混合機ヘッドに代表的に見られるようなインピンジメント型混合機を使用する。

エラストマー被覆織物を、第2図に示すように、本発明のプレポリマーから製造することができる。ここで、FEPフルオロカーボンポリマーの連続ベルト(2)は加熱ロール(4)の上を通過し、本発明の液体状プレポリマー(6)をドクターブレード(8)によってベルト(2)上に施し、その上にフィルム(10)を形成する。ベルトおよ

びフィルムは、矢印で示す回転方向で冷却ロール(12)に選ばれ、織物(14)が、図示するように、ロール(12)とロール(16)とのニップ内でフィルム(10)に施こされる。このフィルムは、この時点で若干の生強度をもち、若干粘着性がある。フィルムを担持した複合織物(18)をピールバー(20)によってFEPベルトから剥がし、続いてこの複合材は、矢印で示すとおり、通常の硬化工程(図示してない)へ過み、これによって本発明のエラストマーでコーティングされた織物が製造される。

水蒸気透過率(MVTR: moisture vapor transmission rate)を測定するために使用する試験について以下に説明する。その方法は、薄い[一般に10 mil(約0.25mm)未満]親水性フィルムおよびその複合材の試験用として適していることがわかった。

この方法においては、蒸留水および酢酸カリウム飽和塩溶液約70 mlを、口部内径6.5 cmの4.5 オンス(約127.6 g)ポリプロピレン製カップ

秤量し、供試試料の中心上に逆転状態で置く。

水と飽和塩溶液との間の駆動力によって水移動が提供され、拡散による水束がその方向で提供される。試料を15分間試験し、続いてカップアセンブリを取り除き、再び1/1000 g内に秤量する。

試料のMVTRをカップアセンブリの重量増加から計算し、24時間当りの試料表面積 m^2 当りの水のg数で表現する。

第2のカップアセンブリを同時に1/1000 g以内に秤量し、前記と同様に逆転方向で供試試料の上に置く。2回繰り返したMVTR値によって定常状態MVTRが観察されるまで、試験を繰返す。薄いフィルムでは、これは一般に2回の連続的試験が必要なだけである。

数種の厚さのフィルムを試験し、その値を、適当な場合には直接比較の目的で、標準化フィルム厚さの2ミル(約0.05mm)に外挿推定する。

以下の実施例に提供する摩擦データは、研摩機が70×50メッシュステンレススチールスクリ

中に装入する。米国メリーランド州のダブリュー・エル・ゴア・アンド・アソシエーツ社(W.L. Gore & Associates, Incorporated)から市販の製品表示PN10300NAの延伸膨張PTFE膜(EPTFE)[ガーレイ(Gurley)致5.5秒、バブルポイント26.8 psi、厚さ25 μm および重量12 g/ m^2]を、前記カップのリップ部に熱シールし、塩溶液を含む、びんと張った漏れ止め微孔質がリヤーを作る。同様のEPTFE膜を5インチ(約12.7 cm)のエンプロイダリー輪にびん張って取り付け、水浴の表面上に浮かせる。温度制御室および水循環浴を使用して、水浴アセンブリを23℃±0.1℃に制御する。

MVTR試験用の試料を、直径3インチ(約7.6 cm)のエンプロイダリー輪にびんと張って取り付け、相対湿度約86%の室内で48時間平衡化する。次に、そのフィルムを調節して前記輪内でびんと張り、浮遊EPTFE膜の表面上へ、表を下にして置く。

カップアセンブリを1/1000 gの最も近くに

ーンであること以外は、フェデラル・スタンダード(Federal Standard)191、メソッド(Method)5304に規格されている方法によって行なった。摩擦の破損は、フェデラル・スタンダード191・メソッド5516により、3分間、30インチ(約76 cm)の静水圧ヘッドのもとで、水の漏れによって測定した。摩擦の結果は、漏れの破損のない摩擦サイクルの数によって報告する。

以下余白

例1

以下の最も好ましい方法を使い、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(B) 19.6.2 g (1.570モル当量)とポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(A) 38.6.2 g (0.7847当量)と1, 4-ブタンジオール(C) 17.64 g (0.3920モル当量)とから、本発明のプレポリマーを調整した。

1000 mlのジャケット付き樹脂ケトルに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを室温で加え、全フラスコを真空中で排気し、乾燥窒素でパージした。次に、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを80℃に加熱して、ジイソシアネートを溶融させた。このジイソシアネートに、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコールを室温で撹拌下に、追加漏斗から加えた。このポリ(オキシテトラメチレン)グリコールは、予め、95℃で2時間減圧下で加熱することにより、脱ガスしておく。ポリ(オキシテトラメチレン)グリコールは、1.5時間かけて添加した。更に20分後、

こうして形成され、容器に入れたプレポリマー(I)は、全体の2.6%イソシアネートの安定イソシアネート価および前記のプレポリマーの加工能力によって示されるように、4カ月後においても貯蔵安定性であることがわかった。表1に示したこのプレポリマーの他の特性は更に本発明を説明するものである。

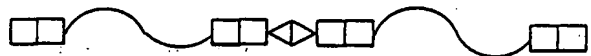
水分硬化フィルムの性質もその中に提供する。硬化フィルムの調製は、プレポリマーIの容器を110℃で30分間加熱し、続いて固定間隔0.13mmの引落棒を使い、第2図に示した方法と同様のリリースシート上に直接プレポリマー(I)のフィルムをキャストすることによって行なった。次に、このフィルムを、相対湿度90~100%の室内で雰囲気温度に置くことにより硬化した。

以下余白

標準ジブチルアミン滴定方法によって測定したところ、遊離イソシアネート値は5.6%であることが分かった。

こうして形成されたイソシアネートキャップ化ポリ(オキシテトラメチレン)グリコールに、急速撹拌下および完全窒素パージ下において、1, 4-ブタンジオールを1回装入で加えた。30分後、遊離イソシアネート値は2.7%であることが分かり、プレポリマーは無色から不透明白色に変わった。

こうして形成されたセグメント化プレポリマー〔プレポリマー(I)〕を反応器から直接ペイントカンへ、温かいまま注ぎ入れ、窒素でガスシールし、そして封印した。プレポリマー(I)は模式的構造式



で表わすことができる。

表 1

プレポリマー(I)の性質

・軟化点 (Perkin-Elmer TMA プローブ0209, 2g荷重による)	62℃
・メルティンゲインデックス 2.16kg (65℃において)	2.31g/10分
2.16kg (70℃において)	8.06g/10分

プレポリマー(I)の硬化フィルムの物性

・厚さ	0.086mm
・破断点引張強さ (ASTM D882-81による)	4600 psi
・破断点伸び (ASTM D882-81による)	510 %
・弾性率 (ASTM D882-81による)	4400 psi
・引張強さ 初期 (ASTM D1004-66による)	240 pli
生長期 (ASTM D1938-67による)	0.077 lb (0.086mmにおいて)
・軟化点 (TMA)	205℃
・メルティンゲインデックス 7.06kg (193℃において)	9.95g/10分

例 2

本発明のプレポリマーの生強度特性および中間物性プロフィールを説明するために、当業者になじみの深い性質のプレポリマーを製造して、プレポリマー(I)と比較した。従来のプレポリマーは、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(B)100.8 g (0.8064モル当量)と分子量650のポリ(テトラメチレン)グリコール(A)199.2 g (0.605モル当量)とから調製した。これは、プレポリマー(I)に近似する、従来のプレポリマーのポリ(テトラメチレン)グリコール重量分の最終分子量を提供した。

前記の従来のプレポリマーは、連鎖延長剤を加える前の例1に記載の方法と同様の方法によって合成した。最終イソシアネート価は2.62多であった。この方法で調製したプレポリマーは、高粘性の透明な液体であることがわかった。この従来のプレポリマーは以下の模式的構造式で表わされる。

以下余白

一(I)の方は、前記の従来のプレポリマーよりも少なくとも2倍の剥離力が必要であった。両者の破壊態様は、凝集破壊性のものではあった。

例 3

本発明の親水性系を説明するために、各種の当量の4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(B)と各種分子量のポリ(オキシエチレン)グリコール(A)とヒドロキノンジ(β-ヒドロキシエチル)エーテル(C)とから、以下の方法を使用して、数種のプレポリマーを調製した。

フレーク化した4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを反応器に装入し、加熱および80℃での攪拌により、乾燥パーズ下で溶解されるにまかせた。80℃のポリオキシエチレンを、加熱添加漏斗から攪拌反応器中へ、約2時間かけて徐々に加えた。そのポリオキシエチレンは、約2時間減圧下で100℃で予め脱ガスしたものであった。標準ジブチルアミン滴定によって測定した場合に、ポリオキシエチレンの最終添加後1時間以内に、イソシアネート理論百分率に一般に達した。



この従来のプレポリマーとプレポリマー(I)との生強度の差を示すため、以下の剥離試験法を使用した。

プレポリマーの加熱試料を準備し、次に、固定間隔0.076mmの引落棒を使いそして1.7オンス/ヤード・タフエタ(taffeta)の織物上に直接フィルムをキャストすることによって、各々のフィルムを製造した。タフエタの第2層を、均質な圧力を与えながら、前記のキャストフィルムのすぐ上に置き、金属ロールとゴムロールとの間のニップ中で一緒に層にラミネート化した。1インチ(約2.5cm)幅のストリップを打抜き、フィルムのキャストから10分間以内に、その上で剥離試験を実施した。前記の従来のプレポリマーの方は剥離力0.2~0.25ポンド(約0.09~0.11kg)が必要であった。一方、プレポリマー

こうして得られたイソシアネート末端化ポリオキシエチレンを、温度を100℃に上昇させながら、この段階で、減圧下で脱ガスした。増加した窒素パーズ下および攪拌下で、ヒドロキノンジ(β-ヒドロキシエチル)エーテルを100℃で反応体に装入した。ヒドロキノンジ(β-ヒドロキシエチル)エーテルの添加直後に、反応体の温度を125℃に上げた。この時点から開始して、生成物を減圧下で脱ガスした。ヒドロキノンジ(β-ヒドロキシエチル)エーテル添加の後で、粘度上昇が観察され、その直後に不透明性が現われた。生成物が理論イソシアネート値に近づいたとき〔これは通常、ヒドロキノンジ(β-ヒドロキシエチル)エーテル添加の1時間以内である〕、暖かくて粘稠で不透明な白色のプレポリマーを、窒素でガスシールしたメイントカンへ取出し、封印し、放置して冷却した。その後、プレポリマーをイソシアネート値について監視したところ、長期間に亘って非常に安定であることが分かった。こうして得られたポリマーは、更に、その加工特

性が維持されることによる安定性を示し、そして
 ゲル形成が無く保たれた。更に、このプレポリマ
 ーは以下に示す特徴を示した。例1と同様に、フ
 ィルムをキャストし、雰囲気湿度で硬化した。
 以下余白

表 2

プレポリマー	II	III	IV	V
• 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(モル当量)	1.774	1.155	3.434	1.540
• ポリオキシエチレン 分子量	1450	1000	1450	1450
モル当量	0.887	5.78	1.72	0.770
• ヒドロキノンジ(ヒドロキシエチル)エーテル(モル当量)	0.452	2.89	0.430	0.514
プレポリマーの性質				
• 軟化点(TMA)	77℃	102℃	23℃	95℃
• メルティンゲインデックス	7.68g/10分 (2.16kg・77℃において)	4.32g/10分 (2.16kg・110℃において)	7.75g/10分 (2.16kg・38℃において)	2.18g/10分 (5.00kg・105℃において)
	6.66g/10分 (5.00kg・77℃において)	2.53g/10分 (2.16kg・105℃において)		2.33g/10分 (2.16kg・110℃において)
硬化フィルムの性質				
• 厚さ	0.06-0.37mm	0.08-0.23mm	0.16-0.27mm	0.30-0.33mm
• 破断点引張強さ(ASTM D882-81による)	1900 psi	1800 psi	1400 psi	1900 psi
• 破断点伸び(ASTM D882-81による)	520 %	720 %	680 %	960 %
• 弾性率(ASTM D882-81による)	2300 psi	3100 psi	1300 psi	2300 psi
• 引張強さ				
初期(ASTM D1004-66による)	250 pli	290 pli	170 pli	260 pli
生長期(ASTM D1938-67による)	0.12 lb(0.37mmにおいて)	0.46 lb(0.23mmにおいて)	0.12 lb(0.27mmにおいて)	1.6 lb(0.30mmにおいて)
• 標準化MVTR(g/m ² ・24時間・2ミル)	15300.0	7850	14200	16000

例 4

本発明の親水性プレポリマーの物性プロフィールおよび水分透過性に関する相分離の効果を説明するために、本質的に同じ重量多のポリオキシエチレンを含むが、相分離性ハードセグメント濃度が異なる各種のプレポリマーを合成した。具体的には、プレポリマー II, IV, V および例 3 からのその後のフィルムである。

表 3 のデータは、改善された相分離に伴って、物性および MVTR が同時に改善されることを示している。
以下余白

表 3			
プレポリマー	II	IV	V
• 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート モル当量	3.434	1.774	1.540
• ポリオキシエチレン (1450 分子量) モル当量	1.717	0.8870	0.7702
重量 %	72.18	70.49	69.41
• ヒドロキシノンゾ (β-ヒドロキシエチル) エーテル モル当量	0.4300	0.4519	0.5135
• ハードセグメント 重量 %	8.8	17.5	22.50
硬化フィルムの性質			
• 厚さ (ミル)	0.16-0.27mm	0.06-0.37mm	0.30-0.33mm
• 標準化 MVTR (g/m ² ・24 時間・2 ミル)	14200	15300	16000
• 破断点引張強さ (ASTM D882-81 による)	1400 psi	1900 psi	1900 psi
• 破断点伸び (ASTM D882-81 による)	680 %	520 %	960 %
• 弾性率 (ASTM D882-81 による)	1300 psi	2300 psi	2300 psi
• 引裂強さ			
初期 (ASTM D1004-66 による)	170 pli	250 pli	260 pli
生長期 (ASTM D1938-67 による)	0.12 lbs(0.27mm において)	0.12 lbs(0.37mm において)	1.6 lbs(0.30mm において)

例 5 A

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
96.1g (0.769モル当量)と分子量1450
のポリ(オキシエチレン)グリコール277.3g
(0.384モル当量)と1, 2-ビス(2-アミ
ノフェニルチオ)エタン26.56g (0.1922
モル当量)とから、以下の方法を使用して、プレ
ポリマー〔プレポリマー(VIA)〕を調製した。

フレーク化した4, 4'-ジフェニルメタンジイ
ソシアネートを1000cc反応器に装入し、加熱
および80℃での撹拌により、乾燥窒素パージ下
で溶融されるにまかせた。80℃のポリ(オキシ
エチレン)グリコールを、添加漏斗からジイソシ
アネートへ撹拌しながら2時間かけて徐々に加え
た。そのポリ(オキシエチレン)グリコールは、
2時間減圧下で95℃で予め脱ガスしたものであ
った。60分後、遊離イソシアネートは4.32%
であった。

第1工程で形成されたイソシアネートキャッ
プ化ポリ(オキシエチレン)グリコールの温度を

び不透明性の欠如は、この系における前記ハー
ドセグメントの適切性に関して問題を提起するもの
であるが、現在のところ、この結果は完全に理解
されているわけではない。

以下余白

100℃に上げた。フレーク化1, 2-ビス(2-
アミノフェニルチオ)エタン26.56gを反応
器に装入した。この工程において、激しい撹拌と
窒素パージとを維持した。プレポリマーはすぐに、
無色から半透明黄色に変化した。次の15分間で、
プレポリマーの粘度は上昇した。1, 2-ビス
(2-アミノフェニルチオ)エタンの添加後20
分してから、プレポリマーをペイントカンへ取出
し、窒素でガスシールし、封印した。試料を取出
して遊離イソシアネート滴定を行なった。この時
点では、プレポリマーは高粘性で半透明黄色であ
った。後に、遊離イソシアネートが2.02%であ
ったことが分かった。この時点で、過度の熱処理
を避けるため、フィルムをキャストングして硬化
した。特性を以下の表4Aに示す。

包装したプレポリマーVIAは、安定したイソシ
アネート値をもち、少なくとも数日間は作業性を
維持することが分かった。プレポリマーVIAの物
性は、尿素ハードセグメントに対して予想外に低
かった。このプレポリマーにおける前記の点およ

表 4A

プレポリマーVIAの性質

• 軟化点 (TMA)	27℃
• メルティングインデックス	
2.16kg(50℃において)	25.3g/10分
2.16kg(60℃において)	46.8g/10分

プレポリマーVIAの硬化フィルムの物性

• 厚さ	0.22-0.26mm
• 破断点引張強さ (ASTM D882-81による)	590 psi
• 破断点伸び (ASTM D882-81による)	410%
• 弾性率 (ASTM D882-81による)	710 psi
• 引裂強さ	
初期 (ASTM D1004-66による)	100 pli
生長期 (ASTM D1938-67による)	0.02 lb (0.22mmにおいて)

例 5 B

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
9.190 g (0.7352 モル当量) と分子量
1000 のポリ(オキシテトラメチレン)グリコ
ール 182.8 g (0.3679 モル当量) と 1, 2-
ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン 25.37
g (0.1836 モル当量) とから、本発明のプレ
ポリマー〔プレポリマー(VII B)〕を調製した。

スターラーを備え、窒素パージした 1000 ml
反応器中に、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシ
アネートを固体状で装入した。窒素パージして、
反応器の温度を 80℃ に上げた。ジイソシアネ
ートが溶解したときに、ポリ(オキシテトラメチ
レン)グリコールを、50 分間かけて、添加漏斗か
ら徐々に加えた。このポリ(オキシテトラメチ
レン)グリコールは、減圧下で 95℃ で予め脱ガス
したものであった。更に 45 分間後に、遊離イ
ソシアネート値は 5.3% であることが分かった。

反応器の温度を 100℃ に上げた。1, 2-ビ
ス(2-アミノフェニルチオ)エタンを固体状で

1 度に加えた。15 分後、プレポリマーは無色か
ら半透明黄色に変わった。この時点で、プレポリ
マーをペイントカンへ注ぎ、窒素下で封印した。
このときに取出した滴定試料は、遊離イソシアネ
ート値 2.3% をもっていた。粘度の過度の上昇を
防ぐためには、1, 2-ビス(2-アミノフェニ
ルチオ)エタンが反応した直後にプレポリマーを
注ぐことが重要であることが分かった。粘度の急
激な上昇は、高温下で起こるビュレット形成の
ためであると考えられる。過度の熱処理を避ける
ために、この時点でフィルムをキャストングし、
硬化した。特性を以下の表 4 B に示す。

以下余白

表 4 B

プレポリマー VII B の性質

• 軟化点 (TMA)	95℃
• メルティングインデックス 2.16 kg (50℃において)	176.0 g/10分

プレポリマー VII B の硬化フィルムの物性

• 厚さ	0.10 mm
• 破断点引張強さ (ASTM D882-81による)	5900 psi
• 破断点伸び (ASTM D882-81による)	520 %
• 弾性率 (ASTM D882-81による)	2300 psi
• 引裂強さ 初期 (ASTM D1004-66による)	170 pli
生長期 (ASTM D1938-67による)	0.075 lb (0.96 mm/分において)

例 6

プレポリマー(I)により、通常の直接グラビアプ
リンターを使用して、織物およびプラスチックフ
ィルムのラミネート化用の好都合な溶媒不含接着
剤を提供した。ダブリュー・エレ・ゴア・アンド・
アソシエーツ社 (W.L.Gore and Associates,
Inc.) から市販の製品表示 FN11124NA の延伸膨張
PTFE 膜上に、その膜の約 50% の適用範囲を提
供する方式で、グラビアローラーにより、プレポ
リマー(I)のドットパターンを計量提供した。グラ
ビアローラーを 120℃ に加熱した。約 5.5 g/
ヤード² (約 4.6 g/m²) のレイダウン (lay-
down) が提供されることが分かった。膜をグラビ
アローラーに対して低ジュロゴムローラーにより
保持し、充分な圧力をかけて膜上での接着剤ドッ
トの消失を行なった。プリント化膜を、75 fpm
で約 18 インチ (約 46 cm) の距離を移動させ、
100℃ に加熱したクロムロールと低ジュロゴム
ローラーとの間のニップ中で 3.0 オンス/ヤード
(約 93.3 g/m) のタスラン (商品名: Taslan)

織物にラミネートした。プレポリマー内で発生した相分離によって、接着剤の織物中への吸上が防止された。その軟化性が良好な湿潤性を提供した。ラミネート化生成物をコバ上に巻き、雰囲気湿度で硬化するにまかせた。続いて、標準的方法による撥水処理で、ラミネート全体を処理した。

こうして形成されたラミネートは、相分離性によって提供される制御された接着剤含浸により、良好な風合いをもつことが分かった。前記接着剤は優れた耐久性を提供し、前記織物と膜とのラミネートは、メイタッグ(Maytag)洗浄器中での連続1500時間に亘る雰囲気温度における水撹拌によって脱ラミネートしなかった。

例7

本例は、不適当なハードセグメントが得られ、プレポリマーが本発明の範囲外になる状況について説明する。

例1に記載の方法と同様の方法を使用するが、但し、例1で使用した1,4-ブタンジオールに代えて、ネオペンチルグリコール10.14g

を調製してみた。ヒドロキノンジ(β -ヒドロキシエチル)エーテルの添加後30分間以内に、プレポリマーは本質的にゲル化し、イソシアネート値が、理論値の2.96%イソシアネートよりかなり下の1.45%であることが分かった。

第2の試験として、ヒドロキノンジ(β -ヒドロキシエチル)エーテルを添加してから15分後にプレポリマーを反応器から取除いて前記プレポリマーを調製してみた。この段階では、プレポリマーは不透明白色で、均質なペースト状粘性を持ち、イソシアネート値も4.8%で、理論値をかなり上回っていることが分かった。しかしながら、シソシアネート値は、翌日1.7%へ急激に低下した。アロホネート結合の形成が、この望ましくない結果を説明しているものと考えられる。

例9

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート146.9g(1.175モル当量)と分子量1200のポリオキシプロピレングリコール339.9g(0.5877モル当量)と1,4-ブタンジオール

(0.1950モル当量)を使用し、更に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート97.65g(0.7892モル当量)および分子量1000のポリ(オキシテトラメチレン)グリコール192.21g(0.3906モル当量)を使用して、適当でないハードセグメントを含むプレポリマーを調製した。

このプレポリマーは室温で透明な高粘性液体であることが観察された。更に、室温で貯蔵したところ、7日間でイソシアネート値が2.86%から1.34%へ低下した。これは貯蔵安定性が劣っていることを示すものである。

例8

前記例3に記載した方法と同様の方法により、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート176.34g(1.41モル当量)と分子量1450のポリオキシエチレン252g(0.3527モル当量)とヒドロキノンジ(β -ヒドロキシエチル)エーテル71.67g(0.7054モル当量)との反応により、前記式(b)の範囲外になるプレポリマー

13.20g(0.2933モル当量)とから、以下の方法によって本発明のプレポリマー〔プレポリマー(V)〕を調製した。

液体状の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを、反応器に装入し、80℃に加熱し、そして乾燥窒素でバースした。ジャケット付添加漏斗から、77℃のポリオキシプロピレングリコールを撹拌下でジイソシアネートに急速に加えた。3時間後、遊離のイソシアネートは4.8%であることが分かった。

第1工程で形成されたイソシアネートキャップ化ポリオキシプロピレングリコールに、室温の1,4-ブタンジオールを1度に添加した。1.5時間後、プレポリマーは無色から白色へ変化し、そして遊離イソシアネートは2.3%であることが分かった。

得られたプレポリマーを温かいうちに反応器からペイントカンに注ぎ、窒素でガスシールし、そして封印した。プレポリマーおよびそれからキャストしたフィルムの特性を以下に示す。

表 5

プレポリマーⅧの性質

・軟化点 (TMA)	-2℃
・メルティングインデックス	
2.16kg(35℃において)	3.32g/10分
2.16kg(45℃において)	13.8g/10分
プレポリマーⅧの硬化フィルムの物性	
・厚さ	0.086mm
・破断点引張強さ (ASTM D882-81による)	800 psi
・破断点伸び (ASTM D882-81による)	710 %
・弾性率 (ASTM D882-81による)	450 psi
・引裂強さ	
初期(ASTM D1004-66による)	79 pli
生長期(ASTM D1938-67による)	0.021 lb (0.079mmにおいて)

処理で処理した。被覆織物の特性を以下の表6に示す。

表 6

プレポリマー	Ⅲ	Ⅴ
タスラン(TASLAN)		
・重量	3オンス/ヤード	3オンス/ヤード
・厚さ	9.0ミル	9.0ミル
・MVTR($g/m^2 \cdot 24$ 時間)	15300	15300
被覆タスラン		
・合計厚さ(ミル)	11.4	12.4
・MVTR($g/m^2 \cdot 24$ 時間)	3230	3530
・WEP(psi, Federal Standard 191, Method 5512による)	121	191
・摩擦(サイクル)	>4000	>4000

更に、前記の被覆生成物は、刻み付け試験および屈曲試験の下で耐久性のある防水性をもつことが分かった。従って、この被覆生成物は、優れた雨保護衣料を提供する。

例 10

第2図に示す方法によって、被覆織物を調製した。選択したプレポリマーを約110℃に予備加熱し、FEPベルト2から約2ミル(約0.05mm)の間隔に固定したドクターブレード8によってできたパドル6内に置いた。ブレードを約120℃に加熱した。前記ベルトは、約120℃に維持された加熱ロール4と接触して動く際に、約90℃に加熱される。プレポリマーはドクターブレードにより、ベルト上でフィルム10に形成され、0~10℃に維持された冷却ロール12に向かってベルトが移動するにつれて、冷却された。次に、ロール12とロール16との間のニップにおいて、相分離化プレポリマーフィルムを織物14にラミネート化した。被覆織物複合体18は、約90°の剝離角で規定される剝離棒20上を引っぱられる際に、ベルトから離された。続いて、この被覆織物を剝離紙と共に巻き上げ、放置して硬化した。本例では、続いて、プレポリマー(Ⅷ)製の被覆織物を、その織物側について、フルオロカーボン撥水

例 11

ゴアリュウ・エル・ゴア・アンド・アソシエーツ社(W.L.Gore & Associates, Incorporated)から市販の製品表示PN11124NAの延伸膨張PTFE膜(ガーレイ数約5秒、バブルポイント約23psi、厚さ約3.8mmおよび重量約10g/m²)と前記のプレポリマー(Ⅲ)とから、米国特許第4,194,041号明細書に記載の層状物品を製造した。

3本ロールアセンブリを使用し、全ロールを95℃に加熱し、プレポリマー(Ⅲ)を95℃に加熱した。第1ロールと第2ロールとの間のニップに形成したパドルを経て、中間ロール上に、プレポリマー(Ⅲ)の均一な厚さの連続フィルムを形成した。ここで、第1ロールはグラビアロールであり、第2ロールはゴムロールであった。ゴムロールとパッキングロールとの間に発生する液圧を調節して、プレポリマーを延伸膨張PTFE膜マトリクス中へ導き、これを20ipmでコーターに供給した。複合体を剝離紙と共に巻き上げ、雰囲気空気中で放置して硬化した。

層状化物品を接着剤によって3オンス/ヤード² (約9.33 g/m²) のタスラン (Taslan) 織物にラミネートした。接着剤は、膜表面積の半分以上をふさがないようにドットパターンで塗布した。層状化物品は、硬化プレポリマー(II)表面をさらすようにラミネート化した。ラミネートの特性を表7に示す。

表 7

層状物品ラミネート

• プレポリマーNレイダウン	18 g/m ²
• 延伸膨張PTFE膜	16 g/m ²
• MVTR (g/m ² ・24時間)	10,755
• 摩擦 (サイクル)	1500

更に、前記のラミネートは、屈曲および刻み付けに対して非常に耐久性があることが分かった。従って、このラミネートは、優れた雨保護衣料を提供する。

ル上で、表8の第1番から第5番目までの成分を一緒にすることからなる。混合が完了したように見えたとき、すなわち、成分の完全な配合と分散が完了したように見えたとき、材料をミルからシートとして取出し、放置して50℃以下に冷却した。次に、ミルを放置して50℃以下に冷却した。

第2段階は、第1段階からの冷却シートを冷却ミルに戻し、続いて表8の第6番目から第9番目の成分を加え、それらの成分がゴム混合物中に配合されるようにすることからなる。

この工程段階の際のミル温度は20℃～80℃の範囲に維持した。

このシートをミルから取出し、続いて油圧プレス加熱定盤間で、500～2000ポンド/インチ² (約36×10⁴～144×10⁴kg/m²) の圧力で0.5～3mmの厚さのシートに成形した。定盤の温度を、30分間の成形時間を通じて180℃に維持した。30分後に、型の圧力を除き、成形シートを取出し、シートを放置して、少なくとも16時間、20±3℃の温度に冷却した。この試料の

例 1 2

プレポリマー(I)は、金属パイプおよびスチールドラムの間の孔の原料漏れに対して、溶融状態で適用した場合に、シーラントとして有効であることが分かった。相分離によって、プレポリマーをすぐに固まらせ、続いて雰囲気湿度によって硬化させることができた。前記シーラントは有効であることが分かった。

例 1 3

本発明のプレポリマーの多様性を更に説明するために、少量のプレポリマー(I)を配合したところ、平坦な電気ケーブル外被配合が、その物性特に引裂強さについて強化されることが分かった。プレポリマー(I)は、すでに存在する配合中での加工を容易にすることのできる特性、特に低溶融温度を提供する。表8に示すとおり、プレポリマー(I)を含んだ、および含まない電線外被材料試料を調製した。配合物は、2段階で2本ロール9"×18"ミルで混合した。

第1段階は、温度20～100℃において、ミ

特性を表8に示す。

表 8

(すべて重量部)	試料 A	試料 B
• エチレンアクリル樹脂	100	100
• エチレンビニルアセテート樹脂	15	15
• プレポリマー(I)	-	10
• アルミナ3水和物	150	150
• 会合化安定剤 加工助剤	6.5	6.5
• ジフェニルグアニジン	2.5	2.5
• ヘキサメチレンジアミンカルバメート	1.25	1.25
• ジグミルパーオキシド	3	3
• 会合化安定剤 加工助剤	11	11
ケーブル外被の物性		
• 引張強さ (ASTM D882-81による)	1400psi	1400psi
• 破断点伸び (ASTM D882-81による)	170%	293%
• 引裂強さ (ASTM D1004-66による)	22pli	37pli

手 続 補 正 書 (方式)

昭和 60 年 9 月 19 日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和 60 年 特許願 第 114405 号

2. 発明の名称

ポリウレタンブレポリマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ダブリュ・エル・ゴア アンド
アソシエイツ インコーポレイティド

4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル
〒105 電話(504)0721

氏 名 井理士 (6579) 青 木

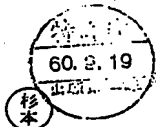
朗

(外 4 名)

5. 補正命令の日付

昭和 60 年 8 月 27 日 (発送日)

方 式
審 査



6. 補正の対象

- (1) 明 細 書
- (2) 図 面

7. 補正の内容

- (1) 明細書の浄書 (内容に変更なし)
- (2) 図面の浄書 (内容に変更なし)

8. 添付書類の目録

- (1) 浄書明細書
- (2) 浄書図面

1 通

1 通

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.